



03-04-04

57309.1

## PATENT

13574US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Zuber, et al. Examiner: To be assigned  
Serial No.: 10/699,158 Group Art Unit: 1748  
Filed: October 30, 2003  
For: Membrane Electrode Unit For Electrochemical Equipment

Customer No.:



PATENT TRADEMARK OFFICE

23719

Kalow & Springut LLP  
488 Madison Avenue, 19th Floor  
New York, New York 10022

March 3, 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

SIR:

Enclosed is a certified copy of the priority document, DE 10331836.4, for the above-identified application. No fee is believed to be due in connection with this transmittal. If any fee is due, please charge Deposit Account No. 11-0171 for such sum accordingly.

No other fee is believed to be due with this order. If any additional fee is due, or if an overpayment has been made, please charge or credit Deposit Account No. 11-0171 for such sum.

Respectfully submitted,

William D. Schmidt  
Registration No.: 39,492  
Attorney for Applicant

Kalow & Springut LLP  
(212) 813-1600

Certificate of Express Mailing Under 37 C.F.R. § 1.10

I hereby declare that on the date indicated below, this correspondence is being deposited with the United States Postal Service via Express Mail Label No. EVO 35749443 US in an envelope addressed to: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA, 22313-1450 on the date shown below.

(Signature)

(Printed Name of Person Signing Certificate)

(Date)

Mar 3-2004

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 103 31 836.4

Anmeldetag: 14. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Umicore AG & Co KG, 63457 Hanau/DE  
(Vormals: OMG AG & Co KG, 63457 Hanau/DE)

Bezeichnung: Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Vorrichtungen

IPC: H 01 M 8/02

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Februar 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Dzierzon



14. Juli 2003

## Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Vorrichtungen

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft das technische Gebiet der Elektrochemie und beschreibt eine Membran-Elektroden-Einheit („MEE“) für elektrochemische Vorrichtungen, wie beispielweise Brennstoffzellen (Membran-Brennstoffzellen, PEMFC, DMFC etc.), Elektrolyseure oder elektrochemische Sensoren. Des Weiteren wird ein Verfahren zur Herstellung der Membran-Elektroden-Einheit sowie ihre Verwendung beschrieben.

- Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brennstoff kann Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen Brennstoffzellen in Kombination mit Elektromotoren zunehmend Bedeutung als Alternative für herkömmliche Verbrennungsmotoren.
- 15 Insbesondere die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) eignet sich aufgrund ihrer kompakten Bauweise, ihrer Leistungsdichte sowie ihres hohen Wirkungsgrades für den Einsatz in Elektroautomobilen.

Unter einem PEM-Brennstoffzellenstapel wird im Rahmen dieser Erfindung eine stapelweise Anordnung („Stack“) von Brennstoffzelleneinheiten verstanden. Eine Brennstoffzelleneinheit wird im folgenden auch kurz als Brennstoffzelle bezeichnet. Sie enthält jeweils eine Membran-Elektroden-Einheit (MEE), die zwischen bipolaren Platten, auch als Separatorplatten bezeichnet, zur Gaszufuhr und Stromleitung angeordnet ist.

Eine Membran-Elektroden-Einheit besteht aus einer ionenleitenden Membran, die auf beiden Seiten mit katalysatorhaltigen Reaktionsschichten, den Elektroden, versehen ist. Eine der Reaktionsschichten ist als Anode für die Oxidation von Wasserstoff und die zweite Reaktionsschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebildet. Auf diese Katalysatorschichten werden sogenannte Gasverteilersubstrate aus Kohlefaservlies, Kohlefaserpapier oder Kohlefasergewebe aufgebracht. Sie ermöglichen einen guten Zugang der Reaktionsgase zu den Elektroden sowie eine gute Ableitung des Zellstroms. Anode und Kathode enthalten Elektrokatalysatoren, die die jeweilige Reaktion (Oxidation von Wasserstoff beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff) katalytisch unterstützen.

Als katalytisch aktive Komponenten werden bevorzugt die Metalle der Platingruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. In der Mehrzahl werden sogenannte Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen die katalytisch aktiven Platingruppenmetalle in hochdisperser Form auf die Oberfläche eines leitfähigen Trägermaterials aufgebracht wurden. Die mittlere Kristallitgröße der Platingruppenmetalle liegt dabei etwa zwischen 1 und 10 nm. Als Trägermaterialien haben sich feinteilige, leitfähige Ruße bewährt.

Die ionenleitende Membran besteht vorzugsweise aus protonenleitenden Polymermaterialien. Diese Materialien werden im folgenden auch kurz als Ionomere bezeichnet. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Sulfonsäuregruppen verwendet. Dieses Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion® von DuPont vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie dotierte sulfonierte Polyetherketone oder dotierte sulfonierte oder sulfinierte Arylketone sowie dotierte Polybenzimidazole einsetzbar. Geeignete ionenleitende Membranen sind von O. Savadogo in "Journal of New Materials for Electrochemical Systems" I, 47-66 (1998) beschrieben. Für die Verwendung in Brennstoffzellen benötigen diese Membranen im allgemeinen eine Dicke zwischen 10 und 200 µm.

Die vorliegende Erfindung beschreibt Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) mit verbesserten Eigenschaften hinsichtlich der Leistung, der Lebensdauer und der Abdichtung der Gasräume bzw Gaszuführungen. Die Abdichtung der Gasräume der PEM-Brennstoffzelle gegenüber der Außenluft und gegenüber dem jeweils anderen Reaktivgas ist essentiell für die Sicherheit und für die Anwendung der Brennstoffzellentechnologie.

Schon in US 5,407,759 werden solche Konzepte für Phosphorsäure-Brennstoffzellen (PAFC) beschrieben. Die Zelle enthält Phosphorsäure zwischen einem Paar Elektroden und einen Dichtungsrahmen aus einem Metalloxid und Fluorkautschuk. Ein zusätzliches Dichtungsband ist zwischen Elektrode und Dichtungsrahmen angebracht.

Weitere Aufbaukonzepte für Membran-Elektroden-Einheiten sind in US 3,134,697 und EP 700 108 A2 beschrieben. Diese Konzepte sind dadurch gekennzeichnet, daß die Membran einen über die Elektroden hervorstehenden Rand bildet, der beim Abdichten der Zelle zwischen den Zellplatten und, falls nötig, zwischen weitere Dichtungen eingespannt wird.

Membran-Elektroden-Einheiten (MEEs) mit überstehendem Membranrand sind bei ihrer Herstellung und bei der Montage jedoch empfindlich für mechanische Beschädigungen der Membran. Solche Beschädigungen führen leicht zum Ausfall der Zelle, da die

Membran die Gasräume der Reaktivgase Wasserstoff und Sauerstoff voneinander abtrennen muss. Besonders leicht tritt eine Membranschädigung ein, wenn sehr dünne Membranen (d.h. bis zu 25 µm Dicke) eingesetzt werden. Dies führt besonders bei der MEE-Fertigung im kontinuierlichen Verfahren zu Problemen.

- 5 Eine weitere Aufbaumethode für MEEs ist in US 3,134,697 offenbart und beschreibt den Einsatz von vorgeschnittenen Rahmen aus Polymermaterial, die rund um die Elektroden zwischen Membran und Bipolarplatten platziert werden.

In EP 0 586 461 B1 werden verschiedene Aufbaugeometrien für abgedichtete Membran-Elektroden-Einheiten vorgeschlagen, bei denen die aus zwei Gasverteilersubstraten

- 10 den und einer Membran gebildete Membran-Elektroden-Einheit mit elastischem Dichtungsmaterial umfaßt und komprimiert wird. Die Einfassung der MEE mit anschließender Komprimierung kann bei einer Beschädigung bzw. Perforation der Membran zum Ausfall der Zelle führen.

- 15 Ein anderes Konzept ist in US 5,176,966 beschrieben. Die porösen, elektrisch leitfähigen, aus Kohlefaserpapier bestehenden Gasverteilersubstrate der Membran-Elektroden-Einheit bedecken die Membran vollständig, d.h. die Membran und die Gasverteilersubstrate weisen die gleichen Abmessungen auf und sind „coextensiv“. Die Abdichtung erfolgt durch Imprägnierung der Kohlefasersubstrate („carbon fiber paper“) mit einem  
20 Dichtmaterial um die elektrochemische aktive Fläche und um die Öffnungen für Fluidtransport herum.

Die DE 197 03 214 beschreibt eine Membran-Elektroden-Einheit, die ebenfalls ein coextensives Design aufweist, wobei die Membran auf beiden Oberflächen im wesentlichen vollständig von den Elektroden bzw. Gasverteilersubstraten bedeckt ist. Um den Umfang der Membran-Elektroden-Einheit ist ein integrierter Dichtrand vorgesehen, der den Randbereich mindestens einer Elektrode durchdringt. Das Dichtungsmaterial steht, ausser an der Stirnfläche, nicht in Kontakt mit einer freien Membranoberfläche.

- 30 Bei den Aufbaukonzepten, die auf dem coextensiven Design basieren (d.h. bei denen im wesentlichen die gesamte Membranfläche durch Gasverteilersubstrate bzw. Elektroden bedeckt und gestützt wird), sind die Pole der Brennstoffzelle (d.h. Anode und Kathode) an ihrem Rand nur um wenige Mikrometer (in der Regel weniger als 100 µm) voneinander getrennt. Beim Schneiden bzw. Vereinzeln der MEEs und bei anderen nachfolgenden Verarbeitungsschritten besteht die Gefahr, daß die Elektroden kurzgeschlossen  
35

werden (beispielsweise durch Fasern aus den Gasverteilersubstraten). Dies bedeutet, dass es bei der Fertigung von MEEs nach dem coextensiven Design häufig zu Kurzschlüssen und Ausfällen kommen kann.

- 5    Ein weiteres Problem des coextensiven Designs ist die gasdichte Abtrennung der Reaktivgase Sauerstoff (bzw. Luft) und Wasserstoff voneinander. Die Abdichtung würde eine perfekte Imprägnierung des peripheren Gasvertellerrandbereichs erfordern. Diese Imprägnierung muß aber bis zur unter dem Gasverteilersubstrat befindlichen Membran erfolgen, um ein Durchkriechen des Wasserstoffs zum äußeren Rand des Gasverteiler-  
10 substrates zu verhindern. Aufgrund der feinen Poren in den Gasverteilersubstraten und Katalysatorschichten ist dies jedoch kaum möglich. Ein direkter Kontakt des Dichtungsmaterials mit einer freiliegenden Fläche der ionenleitenden Membran ist nicht vorhanden. Daher kann es beim co-extensiven Design zu einem erhöhten Durchtritt von Wasserstoff auf die Kathode der Membran-Elektroden-Einheit kommen, was sich in einer Erniedrigung der offenen Zellspannung (OCV) und, damit verbunden, in einer niedrigeren elektrischen Leistung der MEE äußert.

Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Membran-Elektroden-Einheit bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik überwindet und insbesondere ein verbessertes Aufbaukonzept aufweist.  
20

Diese Aufgabe wird durch die Membran-Elektroden-Einheit gemäß Anspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen der Membran-Elektroden-Einheit werden in den Unteransprüchen beschrieben. Weitere Ansprüche sind auf Verfahren zu ihrer Herstellung, auf ihre Abdichtung bzw. Imprägnierung, sowie auf die Verwendung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit in elektrochemischen Vorrichtungen gerichtet.  
25

Die erfindungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit weist eine ionenleitende Membran auf, die auf Vorder- und Rückseite eine Katalysatorschicht besitzt, welche wiederum jeweils mit einem Gasverteilersubstrat verbunden ist, wobei das erste Gasverteilersubstrat eine geringere flächige Ausdehnung als die ionenleitende Membran aufweist und das zweite Gasverteilersubstrat im wesentlichen deckungsgleich mit der Membran ist. Die erfindungsgemäßen Aufbauten der Membran-Elektroden-Einheit sind in Figur 1 und Figur 2 schematisch als Schnittbild dargestellt.  
30

Figur 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit sog. „semi-coextensivem“ Design. (1) bezeichnet darin die ionenleitende Membran, die auf Vorder- und Rückseite mit den Katalysatorschichten (2)  
35

und (3) in Kontakt steht. Die flächige Ausdehnung des ersten Gasverteilersubstrates (4) ist kleiner als die der Membran (1), so daß die Membran (1) auf der Vorderseite eine nicht vom Gasverteilersubstrat (4) gestützte Oberfläche (6) aufweist. Die Unterseite der Membran (1) steht ganzflächig in Kontakt mit der Katalysatorschicht (3), und wird ganzflächig von Gasverteilersubstrat (5) gestützt. Das kleinere Gasverteilersubstrat ist dabei zentriert auf der Membran angeordnet. Der Abstand von der Außenkante des kleineren ersten Gasverteilersubstrates (4) zur Außenkante der größeren zweiten Gasverteilersubstrates (5) in der fertigen Membran-Elektroden-Einheit beträgt mindestens 1 mm umlaufend, vorzugsweise mindestens 2 mm. Die Katalysatorschichten (2) und (3) weisen unterschiedliche flächige Ausdehnungen auf, d.h. sie sind nicht gleich groß.

In **Figur 2** ist eine zweite bevorzugte Ausführungsform einer erfindungsgemäßen MEE mit semi-coextensivem Design gezeigt. Im wesentlichen ist der Aufbau vergleichbar mit Figur 1, jedoch weisen die Katalysatorschichten (2) und (3) die gleiche flächige Ausdehnungen auf. Die Fläche des ersten Gasverteilersubstrates (4) ist kleiner als die der Membran (1), so daß die Membran (1) auf der Vorderseite wieder eine nicht von Gasverteilersubstrat (4) gestützte Oberfläche (6) besitzt. Die Katalysatorschichten (2) und (3) besitzen in dieser Ausführungsform eine kleinere Fläche als die ionenleitende Membran. In einer alternativen Ausführungsform können jedoch die Katalysatorschichten (2) und (3) die gleiche flächige Ausdehnung wie die ionenleitende Membran (1) aufweisen.

**Figur 3** zeigt ebenfalls als Schnittbild die Abdichtung, Versiegelung bzw. Imprägnierung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit geeignetem Dichtungsmaterial (7). Dabei ist der Rand der Gasverteilersubstrate (4, 5) und die nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützte Oberfläche (6) der ionenleitfähigen Membran (1) mit einem Dichtungsmaterial (7) umfasst.

Vorzugsweise kann dabei, wie in **Figur 4** gezeigt, das Dichtungsmaterial den Randbereich der Gasverteilersubstrate (4, 5) bis in eine Tiefe von mindestens 1 mm, vorzugsweise 3 bis 10 mm imprägnieren. Diese zusätzlich imprägnierten Stellen der Gasverteilersubstrate (4, 5) sind in dieser Figur mit (7a) gekennzeichnet.

Ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design ist das Vorhandensein einer freien, nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützten bzw. abgedeckten Membranoberfläche. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, dass gerade durch diesen Umstand eine wesentlich bessere Gasdichtigkeit bei der Abdichtung bzw. Versiegelung des Randbereiches der Membran-

- Elektroden-Einheit erzielt wird. Dies ist vor allem deshalb von großer Bedeutung, weil bei erhöhtem Durchtritt von Wasserstoff auf die Sauerstoffseite der Brennstoffzelle so genannte „hot spots“ auftreten können, an denen der Wasserstoff katalytisch verbrannt wird. Dies kann schon nach kurzer Einsatzdauer zum Ausfall der Zelle führen. Solche
- 5 Effekte können aber vor allem bei längerem Betrieb der MEE im PEM-Brennstoffzellenstack auftreten und die die Stack-Lebensdauer erheblich verkürzen. Anzeichen für einen erhöhten Wasserstoff-Durchtritt auf die Sauerstoffseite der Brennstoffzelle ist die Herabsetzung der offenen Zellspannung ohne Strom (engl. „open cell voltage“, „OCV“) auf einen Wert unter 920 mV. Der Wasserstoffdurchtritt kann weiterhin als Durchtrittstrom mit Hilfe der zyklischen Voltammetrie gemessen werden. Werte für die Durchtrittsstromdichte von größer als  $1,5 \text{ mA/cm}^2$  zeigen Leckagen an. Die geschilderten Messmethoden werden in der vorliegenden Anmeldung verwendet um die verbesserten Eigenschaften der Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design zu dokumentieren.
- 10 Ein weiterer Vorteil der erfundungsgemäßen MEE ist, daß sie aufgrund des beschriebenen Aufbaus eine stabile, gut handhabbare Struktur besitzt. Die beiden Pole bzw. Elektroden der Membran-Elektroden-Einheit sind im Randbereich aufgrund des erfundungsgemäßen Aufbaues räumlich weiter voneinander getrennt. Die Kurzschlußgefahr ist deutlich reduziert. Beim Schneiden bzw. Vereinzeln der MEEs und bei anderen nachfolgenden Verarbeitungsschritten besteht nicht die Gefahr, daß die Pole z.B. durch Fasern aus den Gasverteilersubstraten kurzgeschlossen werden.
- 15 Die erfundungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheiten können mit allen gängigen Verfahren hergestellt werden , die dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannt sind.
- 20 Ein Weg führt beispielsweise über das Zusammenfügen bzw. Laminieren zweier katalysatorbeschichteter Gasverteilersubstrate auf der Vorder- und Rückseite der ionenleitenden Membran. Die betreffenden Gasverteilersubstrate mit unterschiedlichen flächigen Ausdehnungen werden mit katalysatorhaltigen Tinten beschichtet und getrocknet. So dann verpresst man diese mit einer Membran unter Anwendung von Hitze und Druck, wobei die flächige Ausdehnung der Membran jener des größeren Gasverteilersubstrates
- 25 entspricht. Die Gasverteilersubstrate können aus porösen, elektrisch leitfähigen Materialien wie Kohlefaserpapier, Kohlefaservlies, Kohlefasergewebe, Metallnetze, metallisierte Fasergewebe und ähnlichem bestehen (sog. „Verfahren über katalysatorbeschichtete Gasverteilersubstrate“).

Alternativ können auch katalysatorbeschichtete Membranen („catalyst-coated-membranes“, „CCMs“) eingesetzt werden. Auf die direkt auf die Membran aufgebrachten Katalysatorschichten bringt man dann in einem weiteren Verbindungschnitt Gasverteilersubstrate auf, die in der Regel nicht mit Katalysator beschichtet sind. Wichtig ist

- 5 hierbei, dass eines der beiden Gasverteilersubstrate im wesentlichen deckungsgleich mit der Membran ist und das zweite Gasverteilersubstrat kleiner als die Membran ist (sog. „Verfahren über katalysatorbeschichtete Membranen“).

Selbstverständlich sind auch Mischformen und Kombinationen dieser beiden Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen MEEs möglich.

- 10 Zur Abdichtung bzw. Versiegelung der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheiten können organische Polymere eingesetzt werden, die unter den Arbeitsbedingungen der Brennstoffzelle inert sind und keine störenden Substanzen absondern. Die Polymere müssen in der Lage sein, die Gasverteilersubstrate gasdicht zu umschließen. Weitere wichtige Anforderungen an solche Polymere sind ein gutes Adhäsionsvermögen sowie gute Benetzungseigenschaften zur freien Oberfläche der ionenleitenden Membran.

- 15 Geeignete Materialien sind zum einen thermoplastische Polymere wie beispielsweise Polyethylen, Polypropylen, PTFE, Ethylen-Propylen-Copolymere (EPDM), Polyamid, Polyimid, Polyurethan oder Polyester; zum anderen auch duroplastische Polymere wie beispielsweise Epoxidharze oder Cyanacrylate. Weiterhin geeignet sind Elastomere, wie beispielsweise Silikonkautschuk oder EPDM.

- 20 Zur Applikation des polymeren Dichtungsmaterials kann das Polymer in sowohl Form eines vorgeschnittenen Folienrahmens als auch als Flüssigkeit bzw. Formmasse eingesetzt werden.

- 25 Beim Einsatz von vorgeschnittenen Folien zum Abdichten der erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit kann diese zwischen zwei entsprechend vorgeschnittenen Rahmen aus thermoplastischem Material in eine Presse eingelegt werden. Die Rahmen werden so geschnitten, daß sie mit ihrem inneren Ausschnitt die Gestalt der jeweiligen aktiven Fläche möglichst genau umfassen. Das polymere Folienmaterial wird dann unter Anwendung von Hitze und Druck aufgeschmolzen. Es umfaßt danach den äußeren Bereich der semicoextensiven Gasverteilerstrukturen sowie die freie Oberfläche der Membran stoffschlüssig.

Beim Einsatz von polymeren Dichtungsmaterialien in flüssiger Form oder als Formmasse wird das Polymer zunächst mit den üblichen Applikationstechniken, wie Rakeln, Sprühen, Tauchen, Spritzgiessen und verschiedenen Drucktechniken auf den Randbereich der Membran-Elektroden-Einheit aufgebracht. Anschließend erfolgen Formgebung und Aushärtung des Polymers. Dabei können auch besondere Strukturen ausgeformt werden, gemäß dem Design der Zellplatten des Brennstoffzellenstapels. Die Aushärtung des polymeren Dichtungsmaterials kann je nach Art und Natur des Polymers durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit und/oder bei erhöhter Temperatur stattfinden

Die Gasverteilersubstrate der erfindungsgemäßen MEE können weiterhin noch in ihrem peripheren Bereich von dem thermoplastischen Polymermaterial gasdicht imprägniert werden. Dazu werden die Polymerrahmen so zugeschnitten, daß ihr innerer Ausschnitt etwas kleiner als die Fläche des kleineren Gasverteilersubstrates der Membran-Elektroden-Einheit ist. Das Polymermaterial wird dann unter Anwendung von Hitze und Druck aufgeschmolzen. Es imprägniert danach den peripheren Bereich der beiden semi-coextensiven Gasverteilersubstrate durchgehend bis zur Membran und umfaßt die frei-liegende Oberfläche der Membran und die Gasverteilerstrukturen stoffschlüssig.

Eine weitere Möglichkeit der Ausführung besteht in der Anbindung eines vorgeschnittenen Außenrahmens an die erfindungsgemäße MEE durch ein flüssiges polymeres Dichtungsmaterial. Die so end-konfektionierte Membran-Elektroden-Einheit stellt einen einteiligen, gut mechanisch handhabbaren Verbund dar, der in einem einfachen Verfahren in einen Brennstoffzellenstapel eingebaut werden kann.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung verdeutlichen.

**Beispiel 1:**

Herstellung einer erfindungsgemäßen Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design

Zunächst werden zwei katalysatorbeschichtete Gasverteilersubstrate mit einer Platinbeladung von jeweils  $0,25 \text{ mg Pt/cm}^2$  hergestellt. Dabei kommen Kohlefaservliese vom Typ SIGRACET 30BC (hydrophobiert, mit Ausgleichsschicht; Fa. SGL, Meitingen) zur Verwendung. Durch speziellen Zuschnitt werden

- 30    a) Gasverteilersubstrat A mit einem Format von  $73 \times 73 \text{ mm}$  und
- b) Gasverteilersubstrat B mit einem Format von  $75 \times 75 \text{ mm}$  und

- c) Membran Nafion® 112 (Fa. DuPont Fluoroproducts, Fayetteville USA) mit einem Format von 75 x 75 mm

bereitgestellt. Die Gasverteilersubstrate A und B werden mit den katalysatorbeschichteten Seiten der Membran zugewandt und auf der Membran positioniert. Dabei zentriert

- 5 man das kleinere Gasverteilersubstrat A mittig auf der Membran. Anschließend wird das Gebilde bei 150°C und einem Druck von 150 N/cm<sup>2</sup> verpreßt. Die fertige Membran-Elektroden-Einheit weist ein semicoextensives Design mit einen Rand aus freiliegender Membran von 1 mm auf.

Zur Versiegelung/Abdichtung der so hergestellten MEE werden aus einer Polyamid-

- 10 Folie (Typ Vestamelt 3261, Fa. Epurex, Walsrode) mit einer Dicke von 0,21 mm wer-Rahmen von

- a) 100 x 100 mm Außenmaß und 71 x 71 mm Innenauschnittsmaß und
- b) b) 100 x 100 mm Außenmaß und 75 x 75 mm Innenauschnittsmaß geschnitten.

Die Membran-Elektroden-Einheit wird mit Gasverteilersubstrat B nach unten auf einem

- 15 Rahmen (Dicke 0,210 mm) mit Innenauschnittsmaß 71 x 71 mm mittig zentriert positi-oniert. Außen um die Membran-Elektroden-Einheit anliegend werden ein weiterer Rahmen (Gesamtstärke 0,210 mm) mit Innenauschnittsmaß 75 x 75 mm positioniert. Auf die Oberfläche des kleineren Gasverteilersubstrates A wird ebenfalls ein Rahmen (Dicke 0,210 mm) mit Innenauschnittsmaß 71 x 71 mm mittig zentriert aufgebracht.

- 20 Das gesamte Gebilde wird zwischen zwei Trennfolien gepackt und in einer Heißpresse mit einer Plattentemperatur von 165°C zunächst 90 Sekunden lang drucklos erwärmt. Danach wird die Kraft der Presse auf 10 Tonnen erhöht und das Gebilde mit dieser Kraft 30 Sekunden lang verpreßt. Anschließend wird auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die fertige Membran-Elektroden-Einheit mit semi-coextensivem Design weist einen 25 glatten, transparenten Kunststoffrand auf, der eine sehr gute Haftung zur MEE besitzt.

### Vergleichsbeispiel 1 (VB 1)

Die Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit mit coextensivem Design erfolgt im

Prinzip wie in Beispiel 1 beschrieben. Die beiden eingesetzten Gasverteilersubstrate (A,

- 30 B) sowie die Membran haben jedoch die gleichen flächigen Ausdehnungen von 73 x 73 mm. Die MEE weist keinen umlaufenden Rand an freier Membran auf.

Die Versiegelung/Abdichtung der MEE wird, wie in Beispiel 1 ausgeführt, unter Verwendung der gleichen Polyamid-Folie und mit den gleichen Verfahrensparametern durchgeführt. Die MEE weist einen glatten, transparenten Kunststoffrand auf, der eine im Vergleich zu Beispiel 1 geringere Haftung zur MEE besitzt.

5

### Elektrochemische Prüfungen

Die fertig abgedichteten Membran-Elektroden-Einheiten aus Beispiel 1 und Vergleichsbeispiel (VB 1) werden in einer PEM-Testzelle mit einer aktiven Zellfläche von  $50 \text{ cm}^2$  im Wasserstoff/Luft-Betrieb getestet. Zunächst wird die offene Zellspannung ohne

10 Strombelastung gemessen („OCV“). Danach bestimmt man die Menge des Wasserstoffs, der von der Anodenseite auf die Kathodenseite durchtritt („Wasserstoff-Durchtrittsstrom“) mittels der cyclischen Voltammetrie (CV). **Tabelle 1** zeigt die gemessenen Werte im Vergleich. Es wird deutlich, daß die erfundungsgemäße Membran-Elektroden-Einheit eine verbesserte Abdichtung der Gasräume gegeneinander im Vergleich zur MEE mit „coextensivem“ Design (Vergleichsbeispiel VB1) aufweist.

**Tabelle 1:**

Vergleich der offenen Zellspannung (open cell voltage, OCV) und des Wasserstoff-Durchtrittsstroms von Membran-Elektroden-Einheiten mit „coextensivem“ und „semi-coextensivem“ Design

	Design	Offene Zellspannung [OCV, mV]	Wasserstoff Durchtritts-Strom [ $\text{mA/cm}^2$ ]
Vergleichsbeispiel (VB1)	coextensiv	890	> 4
Beispiel 1	semi-coextensiv	950	0,89

**Patentansprüche**

1. Membran-Elektroden-Einheit für elektrochemische Vorrichtungen, enthaltend eine ionenleitende Membran mit Vorder- und Rückseite (1), eine erste Katalysatorschicht (2) und ein erstes Gasverteilersubstrat (4) auf der Vorderseite sowie eine zweite Katalysatorschicht (3) und ein zweites Gasverteilersubstrat (5) auf der Rückseite, wobei das erste Gasverteilersubstrat (4) eine geringere flächige Ausdehnung als die ionenleitende Membran (1) und das zweite Gasverteilersubstrat (5) im wesentlichen die gleiche flächige Ausdehnung wie die ionenleitende Membran (1) aufweist.
2. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1, wobei die Katalysatorschicht auf der Vorderseite (2) und die Katalysatorschicht auf der Rückseite (3) der ionenleitenden Membran (1) unterschiedliche flächige Ausdehnungen besitzen.
3. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Katalysatorschicht auf der Vorderseite (2) und die Katalysatorschicht auf der Rückseite (3) der ionenleitenden Membran (1) die gleiche flächige Ausdehnung besitzen.
4. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die ionenleitende Membran (1) auf der Vorderseite eine nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützte Oberfläche (6) aufweist.
5. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Katalysatorschichten auf der Vorderseite (2) und auf der Rückseite (3) edelmetallhaltige Katalysatoren und gegebenenfalls ionenleitende Materialien enthalten.
6. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die ionenleitende Membran aus organischen Polymeren, wie beispielsweise protonenleitenden perfluorierten polymeren Sulfonsäureverbindungen, dotierten Polybenzimidazolen, Polyetherketonen, Polysulfonen oder ionenleitenden keramischen Materialien besteht und eine Dicke von 10 bis 200 µm aufweist.
7. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Gasverteilersubstrate aus porösen, elektrisch leitfähigen Materialien wie Kohlefaserpapier, Kohlefaservlies, Kohlefasergewebe, Metallnetze, metallisierte Fasergewebe etc. bestehen.

8. Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Rand der Gasverteilersubstrate (4, 5) und die nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützte freie Oberfläche (6) der ionenleitenden Membran (1) mit einem Dichtungsmaterial (7) umfasst sind.
- 5 9. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei zusätzlich das Dichtungsmaterial den Randbereich (7a) der Gasverteilersubstrate (4, 5) bis in eine Tiefe von mindestens 1 mm imprägniert.
- 10 10. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei das Dichtungsmaterial thermoplastische Polymere aus der Gruppe Polyethylen, Polypropylen, Polytetrafluorethylen, PVDF, EPDM, Polyester, Polyamid, Polyamidelastomere, Polyimid, Polyurethan, Silicone, Silikonelastomere etc. und/oder duroplastische Polymere aus der Gruppe Epoxide und Cyanacrylate enthält.
11. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei das Dichtungsmaterial mit einem weiteren umlaufenden Kunststoff-Rahmen stoffschlüssig verbunden ist.
- 15 12. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend das Verbinden von zwei katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstraten mit der Vorder- und Rückseite einer ionenleitenden Membran.
13. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach einem der 20 Ansprüche 1 bis 7, umfassend das Verbinden von zwei nicht katalysatorbeschichteten Gasverteilersubstraten mit der Vorder- und Rückseite einer auf beiden Seiten mit Katalysator beschichteten ionenleitenden Membran.
- 25 14. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 8, wobei die nicht von einem Gasverteilersubstrat gestützte Oberfläche (6) der ionenleitenden Membran (1) direkt mit Dichtungsmaterial in Kontakt gebracht wird.
15. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 14, wobei die Aushärtung des Dichtungsmaterials durch erhöhten Druck und erhöhte Temperatur oder durch Kontakt mit Luftfeuchtigkeit und/oder bei erhöhte Temperatur erfolgt.

16. Verwendung der Membran-Elektroden-Einheiten nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Zellenstapeln für elektrochemische Vorrichtungen, insbesondere für Brennstoffzellen.

5

10

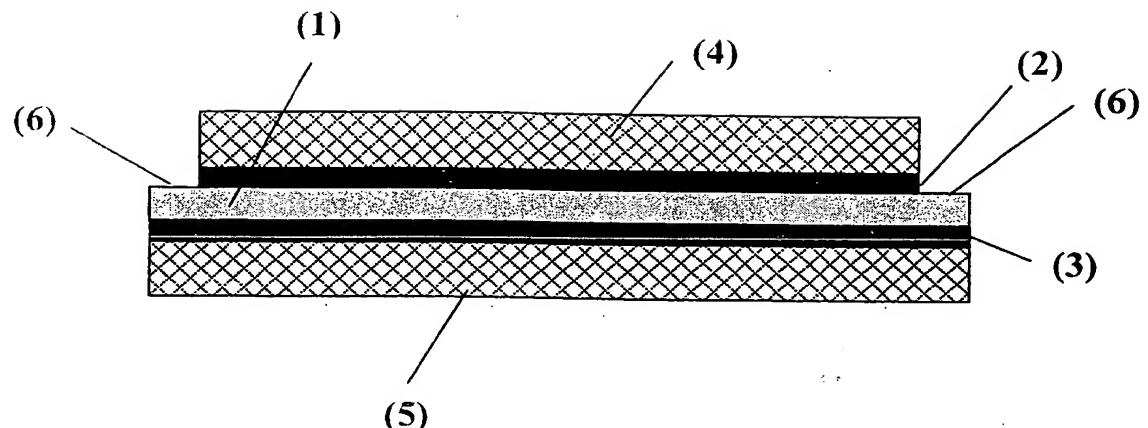
15

20

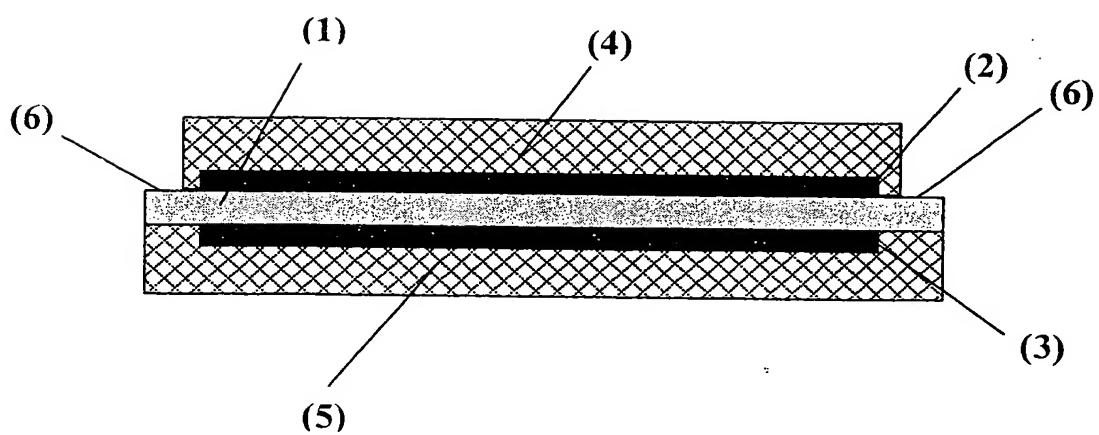
### Zusammenfassung

- Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit (MEE) für elektrochemische Vorrichtungen, insbesondere für Membranbrennstoffzellen. Die Membran-Elektroden-Einheit weist ein „semi-coextensives“ Design auf und enthält eine ionenleitende Membran, zwei Katalysatorschichten, sowie unterschiedlich große Gasverteilersubstrate auf Vorder- und Rückseite. Das erste Gasverteilersubstrat besitzt eine geringere flächige Ausdehnung als die ionenleitende Membran, während das zweite Gasverteilersubstrat die gleiche Fläche wie die ionenleitende Membran aufweist.
- 5 Die Membran-Elektroden-Einheit besitzt aufgrund des speziellen Aufbaus eine stabile, gut handhabbare Struktur und zeigt Vorteile beim Abdichten der Reaktivgase voneinander sowie bei den elektrischen Eigenschaften. Insbesondere der Wasserstoff-Durchtrittstrom ist deutlich reduziert.
- 10 Die Membran-Elektroden-Einheit findet Verwendung in PEM-Brennstoffzellen, Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, Elektrolyseuren und anderen elektrochemischen Vorrichtungen.
- 15

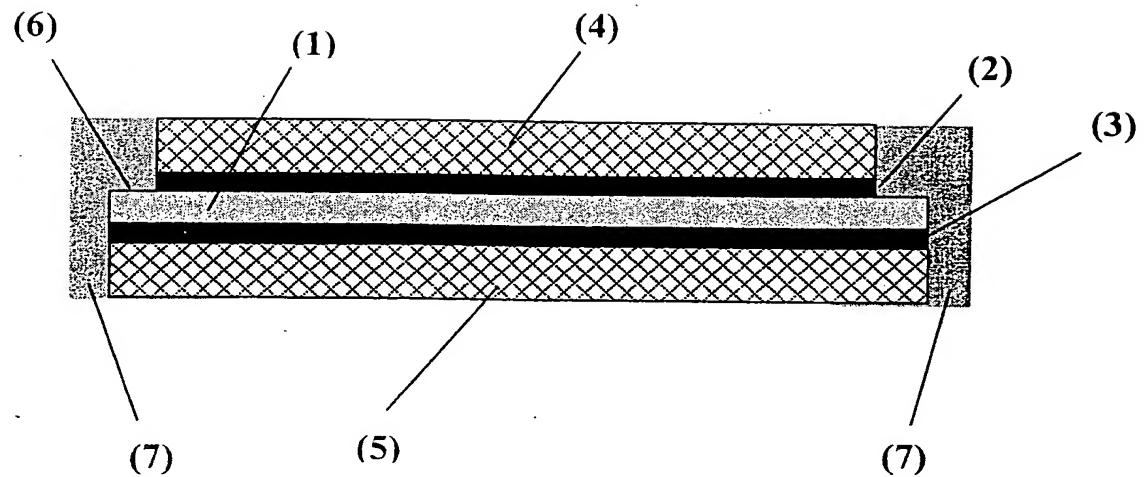
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

